

## 明 細 書

### スパッタリングターゲット及びその製造方法

#### 技術分野

この発明は、均一かつ超微細な組織を持ち、パーティクル発生を抑制し均一性の良好な薄膜が得られるスパッタリングターゲット及びその製造に関する。

#### 背景技術

近年、エレクトロニクス分野、耐食性材料や装飾の分野、触媒分野、切削・研磨材や耐摩耗性材料の製作等、多くの分野に金属又はセラミックス材料等の被膜を形成するスパッタリングが使用されている。

スパッタリング法自体は上記の分野で、よく知られた方法であるが、最近では、特に超微細加工技術の分野において、複雑な形状の被膜の形成に適合するスパッタリングターゲットが要求されている。

上記のような超微細加工技術では成膜技術が主体となるが、形成された膜の結晶粒界ですら超微細加工において問題となるため、薄膜の形成に際して結晶粒界のない膜、すなわちアモルファス膜又はそれに準じた膜の形成が可能である成膜方法が要求される。

上記スパッタリング法は成膜法としては優れたものであるが、ターゲットの組成、組織、性質等が薄膜の性状に直接反映されるため、アモルファス膜又はそれに準じた膜が容易に形成できる金属ガラス製のターゲット材料が要求される。

従来、バルク状の金属ガラスを製造する方法としては、石英管に封入した熔融金属を急冷して棒状の金属ガラスを得る水焼き入れ法、水冷した銅製金型を使用してアーク溶解し急冷する方法、銅製の型の上で金属を溶解した後、上型で押圧して急冷し金属ガラスを得る型締め鑄造法、高圧で射出成形して銅製型で急冷する方法、回転ディスク上で溶湯を凝固させ金属ガラス線材を製造する方法などが提案されて

いる（例えば、機能材料「バルク金属ガラスの作製方法」、2002年6月号、V  
o 1. 22、No. 6、26～31頁、参照）。

しかし、これらの製造方法はいずれも熔融金属からの製造方法であり、急冷を条件としているので、装置がそのような急冷の条件に合わせるように工夫する必要があるため、極めてコスト高になる欠点を有していた。また、製造できる形状も限られており、数cmφのターゲットしか作製できないという問題があった。

#### 発明の開示

本発明は、作製される超微細加工用コーティング膜が、従来の結晶組織が粗くコスト高となる溶湯金属の急冷によるバルク金属ガラスに替えて、例えば粉末冶金法により、パーティクル等の欠陥及び組成の不均一性の問題を生じない、結晶組織が超微細で均一な組織を有する高品質かつ実用的な大きさのターゲット材を提供することを課題とする。

本発明は、

1. 平均結晶子サイズが1nm～50nmの組織を備えていることを特徴とするスパッタリングターゲット
2. 平均結晶子サイズが1nm～5nmの組織を備えていることを特徴とするスパッタリングターゲット
3. 平均結晶子サイズが1nm～2nmの組織を備えていることを特徴とするスパッタリングターゲット
4. 3元系以上の合金からなることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット
5. Zr, Pt, Pd, Fe, Co, Cuから選択した少なくとも1元素を主成分として原子比率で50at%以上含有することを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のスパッタリングターゲット

6. 3元系、12%以上の原子半径差及び負の混合熱を満たす金属ガラスの要件を備えていることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載のスputタリングターゲット

7. Zrを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにCu, Ni, Alから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット

8. Ptを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにPd, Cu, Pから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット

9. Pdを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにCu, Ni, Pから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット

10. Feを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにTi, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Wから選択した少なくとも1成分とBを含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット

11. Coを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにFe, Ta, Bから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット

12. Cuを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにZr, Tiから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット

13. ガスアトマイズ粉を焼結することによって製造することを特徴とする上記1～12のいずれかに記載のスputタリングターゲットの製造方法を提供する。

本発明は、結晶組織が粗くコスト高となる溶湯金属の急冷によるバルク金属ガラスに替えて、焼結法による高密度の均一な組織を有するターゲットに関し、このターゲットを使用してスパッタリングを実施した場合、スパッタリング後のターゲットの表面は滑らかなエロージョン面となり、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好で、かつアーキングやパーティクルの発生が殆どないという優れた効果を有する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 のターゲットの組織観察写真である。

図 2 は、実施例 1 のターゲットの XRD プロファイルである。

図 3 は、実施例 1 のスパッタリング後の、ターゲットエロージョン面の SEM 像である。

図 4 は、実施例 1 のターゲットの、エロージョン面の表面粗さを測定した結果を示す図である。

図 5 は、比較例 1 のターゲットの組織観察写真である。

図 6 は、比較例 1 のターゲットの XRD プロファイルである。

図 7 は、比較例 1 のスパッタリング後の、ターゲットエロージョン面の SEM 像である。

図 8 は、比較例 1 のターゲットの、エロージョン面の表面粗さを測定した結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のスパッタリングターゲットは、平均結晶子サイズが 1 nm～50 nm、好ましくは平均結晶子サイズが 1 nm～5 nm、さらに好ましくは平均結晶子サイズが 1 nm～2 nm の組織を具えている。

ターゲット自体の結晶粒径が細かければ、スパッタエロージョンされた表面の粗さが平滑になり、製品の歩留まりを悪化させるパーティクルの発生が抑制される効果が得られる。

特に、非晶質状態はパーティクル低減においては究極の組織形態である。さらに、組織の非晶質化又は超微細化は、ターゲットの組織及び組成の均一性が向上し、これを用いた製品は組成などの不均一性の問題を生じさせることがない。

本発明のターゲットは、特に3元素以上の合金からなり、Zr、Pd、Cu、Co、Fe、Ti、Mg、Sr、Y、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、希土類金属から選択した少なくとも1元素を主成分とする。

これらの元素は強磁性体薄膜、高機械強度薄膜、高耐腐食性薄膜、高電気伝導性などの用途により適宜選択する。また、これらの諸特性を発揮させるために、主成分の原子比率は50at%以上が望ましい。

さらに好ましくは、主成分以外の元素は金属ガラスとなるための必要条件である、他成分の元素の原子半径に対して12%以上の大きな寸法差を有し、合金系が負の混合熱を満たすことで得られる合金が安定した非晶質形成能を確保できるようにする。

また、非晶質形成能を確保するために、3元素のうち第2成分（2番目に原子比率の大きな成分）の元素は原子比率で5at%以上であることが望ましい。

Zrを主成分とする場合、好ましくはZrを50at%以上含有し、他の成分元素は金属ガラス形成の必要条件を満たすために、Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、SeとAl、Si、P、S、B、C、Nからそれぞれ1成分以上を含有する。

この金属ガラス製ターゲットの代表的なものとして、Zr65-Cu17.5-Ni10-Al7.5（原子比率）を挙げることができる。

Ptを主成分とする場合、好ましくはPtを50at%以上含有し、他の成分元素は金属ガラス形成の必要条件を満たすために、Pd、Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、SeとAl、Si、P、S、B、C、Nからそれぞれ1成分以上を含有する。

この金属ガラス製ターゲットの代表的なものとして、Pt50-Pd10-Cu18-P22（原子比率）を挙げることができる。

Pdを主成分とする場合、好ましくはPdを50at%以上含有し、他の成分元素は金属ガラス形成の必要条件を満たすために、Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、SeとAl、Si、P、S、B、C、Nからそれぞれ1成分以上を含有する。

この金属ガラス製ターゲットの代表的なものとして、Pd78-Cu6-Si16（原子比率）を挙げることができる。

Feを主成分とする場合、好ましくはFeを50at%以上含有し、他の成分元素は金属ガラス形成の必要条件を満たすために、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、WとAl、Si、P、S、B、C、Nからそれぞれ1成分以上を含有する。

この金属ガラス製ターゲットの代表的なものとして、Fe70-Zr10-B20（原子比率）を挙げることができる。

Coを主成分とする場合、好ましくはCoを50at%以上含有し、他の成分元素は金属ガラス形成の必要条件を満たすために、Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zn、Ga、Ge、As、SeとAl、Si、P、S、B、C、Nからそれぞれ1成分以上を含有する。

この金属ガラス製ターゲットの代表的なものとして、Co72.5-Al12.5-B15（原子比率）を挙げることができる。

Cuを主成分とする場合、好ましくはCuを50at%以上含有し、他の成分元素は金属ガラス形成の必要条件を満たすために、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Hf、

Ta、WとAl、Si、P、S、B、C、Nからそれぞれ1成分以上を含有する。この金属ガラス製ターゲットの代表的なものとして、Cu<sub>60</sub>-Zr<sub>30</sub>-Ti<sub>10</sub>（原子比率）を挙げることができる。

本発明のスパッタリングターゲットは、上記成分の原料を例えばアンプル内溶解、アーク溶解、高周波溶解などにより溶解（合金化）し、得られた合金を再溶解し、場合によっては上記原料溶解工程をそのまま利用して、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、油アトマイズ法といった噴霧法にて合金粉末を作製する。

この合金粉末をホットプレスやプラズマ焼結（SPS）法などを用いてターゲットを製造する。

ガスアトマイズ粉の製造に際しては、例えば噴射ガスにアルゴンガスを使用し、0.8mmφの石英ノズルから噴射して製造する。アトマイズガス圧は、例えば80kgf/cm<sup>2</sup>、溶湯ガス圧0.3kgf/cm<sup>2</sup>で行う。また、焼結（プラズマ焼結法：SPS）の条件としては、プレス圧力600MPa、温度：結晶化温度以下を目安として実施する（組成に応じて条件を変更する）。

アトマイズ粉の径は1nm以上、50μm以下が望ましい。アトマイズ粉が粗い場合、すなわち50μmを超えると結晶子サイズが大きくなる傾向があるからである。一方、アトマイズ粉1nm未満では結晶子サイズが小さくなり過ぎ、またガスアトマイズでは、このような微粉にならず現実的でない。なお、上記ガスアトマイズ条件及び焼結条件は、材料に応じて任意に変更できるものであり、必ずしも上記条件に制限されるものではない。

焼結条件の設定については、基本的に結晶化温度とガラス転移点温度の間で行い、焼結密度が実用上問題ないレベル（相対密度90%以上）に上昇するならば、ガラス転移点付近で行うのが望ましい。相対密度が90%未満であると、スパッタリング後の表面が粗くなる傾向がある。また、ガラス状態が維持されるように、焼結時の加熱時間は可能な限り短時間であることが望ましい。

このようにして製造した焼結体を所定の形状に加工（機械加工・研磨等の表面加工）してターゲットを得る。得られた本発明のスパッタリングターゲットは、ナノサイズの超微細な均一な組織を有していた。また、本発明のターゲットは100mmφ以上のターゲットを容易に製造できるという特徴を有している。

このようなターゲットを用いてスパッタリングを行うと、膜の均一性（ユニフォームティ）を良好にし、またアーキングやパーティクルの発生を抑制し、さらにスパッタ成膜の品質を向上させるという著しい効果が得られる。

本発明のスパッタリングターゲットは、超微細加工技術の成膜に限定される必要はなく、通常のアモルファス薄膜又は結晶性薄膜に利用できることは勿論である。

#### 実施例

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

##### （実施例1）

Zr65-Cu17.5-Ni10-Al7.5（原子比率）合金を溶解し、この溶湯を噴射ガスにアルゴンガスを使用して0.8mmφの石英ノズルから噴射してアトマイズ粉を製造した。この時のアトマイズガス圧は80kgf/cm<sup>2</sup>であり、溶湯ガス圧0.3kgf/cm<sup>2</sup>で実施した。

次に、このアトマイズ粉を用いて、結晶化近くの温度である410°C、600MPaの条件でプラズマ焼結法（SPS法）により焼結し、216mmφ、8.4mm tの焼結体を得た。密度は6.70g/cm<sup>3</sup>（アルキメデス法による）であり溶解品の密度6.716g/cm<sup>3</sup>であった。したがって、相対密度は99.8%であり、緻密化していた。

このターゲットの組織観察写真を図1に示す。図1において結晶粒界は観察されず（非晶質状態にある）、アトマイズ粉がそのままプレスされてバルク体となっている様子が分かる。



プラズマ焼結体の非晶質性確認のために、X線回折により試料を観察した。半価幅は $6.18^\circ$ でScherrerの式から算出した平均結晶子サイズは $14\text{ \AA}$  ( $1.4\text{ nm}$ )であり、SPS処理後も結晶成長することなく非晶質であることが確認された。

このXRDプロファイルを図2に示す。なお、アトマイズ前の母合金では、結晶化しており、粒内に2相のラメラ構造が観察された。

次に、このターゲットを用いて $10\text{ mTorr}$ 、純Ar中、 $300\text{ W}$ の条件でスパッタリングを実施した。この結果、結晶子サイズが $14\text{ \AA}$ のナノ結晶組織の膜が形成された。また、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、アーキングやパーティクルの発生が殆どなかった。

スパッタリング後のターゲットの表面を観察した結果、図3（エロージョン面のSEM像）に示すように、滑らかなエロージョン面が得られた。なお、図3の縦スジは旋盤加工跡である。図4は、エロージョン面の表面粗さを測定した結果である。スパッタリング後のターゲット表面粗さは $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

（比較例1）

実施例と同組成の $\text{Zr}_{65}-\text{Cu}_{17.5}-\text{Ni}_{10}-\text{Al}_{7.5}$ （原子比率）材料をアーク溶解によりインゴットとし、これを旋盤加工してターゲットを作製した。ターゲットの密度は $6.716\text{ g/cm}^3$ であった。

このターゲットの組織観察写真を図5に示す。図5において2相のラメラ（共晶）構造を持つ組織が観察された。このXRDプロファイルを図6に示す。

次に、このターゲットを用いて $10\text{ mTorr}$ 、純Ar中、 $300\text{ W}$ の条件でスパッタリングを実施した。この結果、膜の均一性（ユニフォーミティ）が悪く、アーキングやパーティクルの発生も観察された。

スパッタリング後のターゲットの表面を観察した結果、図7（エロージョン面のSEM像）に示すように、凹凸が大きいエロージョン面が得られた。なお、図7の縦スジは旋盤加工跡である。図8は、エロージョン面の表面粗さを測定した結果である。スパッタリング後のターゲットの表面粗さは $0.87\mu\text{m}$ と非晶質品の3.5倍も大きな値であった。

以上から、溶解品（結晶質）と本件発明の実施例である非晶質材とはターゲットの特性上に大きな相違があることが分かる。

（実施例2-6）

次に、本発明の範囲で、各種組成を変えて実施例1と同様な条件でアトマイズ粉を作製し、これを焼結してターゲットとした。この製造条件と結晶状態、平均結晶子サイズ、スパッタリング後のターゲットの表面粗さを表1に示す。なお、表1には前記実施例1及び比較例1の条件とその結果をも対比して示す。

次に、このターゲットを用いて $10\text{mTorr}$ 、純Ar中、 $300\text{W}$ の条件でスパッタリングを実施した。この結果、いずれの場合も実施例1と同様に、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、アーキングやパーティクルの発生が殆どなかった。

また、スパッタリング後のターゲットの表面を観察した結果、滑らかなエロージョン面が得られた。図3と同等のものが得られた。エロージョン面の表面粗さを測定した結果は、表1に示すように、いずれも小さいことが分かった。

（比較例2-14）

次に、本発明の範囲を外れる範囲の各種組成を変えた比較例2-14を示す。いずれも焼結してターゲットとしたものである。この製造条件と結晶状態、平均結晶子サイズ、スパッタリング後のターゲットの表面粗さを、同様に表1に示す。

比較例 2 は実施例 1 と同様にアトマイズ粉であるが、結晶子サイズが 80 nm を有するものである。この場合には、スパッタリング後のターゲットの表面粗さが  $1.42\ \mu\text{m}$  となり、膜の均一性（ユニフォーミティ）が悪く、アーキングやパーティクルの発生も観察された。

比較例 3 - 7 は 2 成分系、比較例 8 - 12 は 3 成分系である。いずれも結晶質ターゲットである。

比較例 2 - 12 のターゲットを用いて 10 mTorr、純 Ar 中、300 W の条件でスパッタリングを実施した結果、いずれもマクロ模様の膜が形成され、また膜の均一性（ユニフォーミティ）が悪く、アーキングやパーティクルの発生も観察された。スパッタリング後のターゲットの表面を観察した結果、図 7 と同様の凹凸が大きいエロージョン面が得られた。

比較例 13 は実施例 1 と同一の組成であるが、SPS 焼結温度が低い（350°C）ために、焼結が十分でなく、密度が 88.4 に低下した場合を示す。このように密度が低いものは、成膜の均一性に影響を与えるので好ましくないと言える。

比較例 14 は、アトマイズ粉の径が  $103\ \mu\text{m}$  である粗い粉を使用した場合である。この場合は、スパッタ後のターゲット表面が粗くなり、膜の均一性も悪くなるので好ましくない。

表 1

	組成	アトマイズ粉のサイズ $\mu\text{m}$	SPS 温度 $^{\circ}\text{C}$	相対密度	結晶状態	平均結晶子サイズ nm	表面粗さ $\mu\text{m}$
実施例1	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	39	410	98.2	非晶質	1.4	0.25
実施例2	Pd78Cu6Si16	45	400	97	非晶質	0.8	0.12
実施例3	Cu60Zr30Ti10	34	480	98.3	非晶質	1.2	0.34
実施例4	Co72.5Al12.5B15	40	520	96.4	非晶質	1.8	0.20
実施例5	Fe70Zr10B20	36	520	98.8	非晶質	2	0.18
実施例6	Pd50Cu15Si35	42	400	97.4	非晶質	1.7	0.12
比較例1	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	—	—	99.8	結晶質	35	0.87
比較例2	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	39	410	98.2	結晶質	80	1.42
比較例3	Zr65Cu35	45	520	95.5	結晶質	35	1.10
比較例4	Pd78Si22	43	500	96.2	結晶質	85	2.51
比較例5	Cu60Ti40	58	530	95.1	結晶質	14	3.42
比較例6	Co72.5Al27.5	44	500	97.5	結晶質	26	1.23
比較例7	Fe70Zr30	36	550	93.2	結晶質	23	2.19
比較例8	Zr34Al30Ni30Cu6	39	530	97.5	結晶質	35	2.51
比較例9	Pd34Cu33Si33	35	500	96.4	結晶質	8.5	3.42
比較例10	Cu34Zr33Ti33	43	550	98.8	結晶質	1.40	1.23
比較例11	Co34Al33B33	43	550	97.9	結晶質	26	2.19
比較例12	Fe34Zr33B33	39	550	95.6	結晶質	23	2.19
比較例13	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	39	350	88.4	非晶質	3.4	1.26
比較例14	Zr65Al7.5Ni10Cu17.6	103	410	98.4	結晶質	100	3.52

・実施例及び比較例の製法：アトマイズ粉を使用してSPSを実施した。但し、比較例1はアーク溶解したもの、比較例2はアトマイズ粉を使用してSPSを実施した後アニールしたものである。・表面粗さ：スパッタ後のターゲット表面粗さを示す。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、焼結法による高密度の均一な組織を有するターゲットに関し、このターゲットを使用してスパッタリングを実施した場合、スパッタリング後のターゲットの表面は滑らかなエロージョン面となり、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好で、かつアーキングやパーティクルの発生が殆どないという優れた効果を有するので、特に超微細加工用コーティング膜形成に有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 平均結晶子サイズが1 nm～50 nmの組織を備えていることを特徴とするスパッタリングターゲット。
2. 平均結晶子サイズが1 nm～5 nmの組織を備えていることを特徴とするスパッタリングターゲット。
3. 平均結晶子サイズが1 nm～2 nmの組織を備えていることを特徴とするスパッタリングターゲット。
4. 3元系以上の合金からなることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
5. Zr, Pt, Pd, Fe, Co, Cuから選択した少なくとも1元素を主成分として原子比率で50 at %以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
6. 3元系、12 %以上の原子半径差及び負の混合熱を満たす金属ガラスの要件を備えていることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
7. Zrを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにCu, Ni, Alから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～6項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
8. Ptを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにPd, Cu, Pから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～6項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
9. Pdを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにCu, Ni, Pから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

10. Feを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにTi, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Wから選択した少なくとも1成分とBを含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

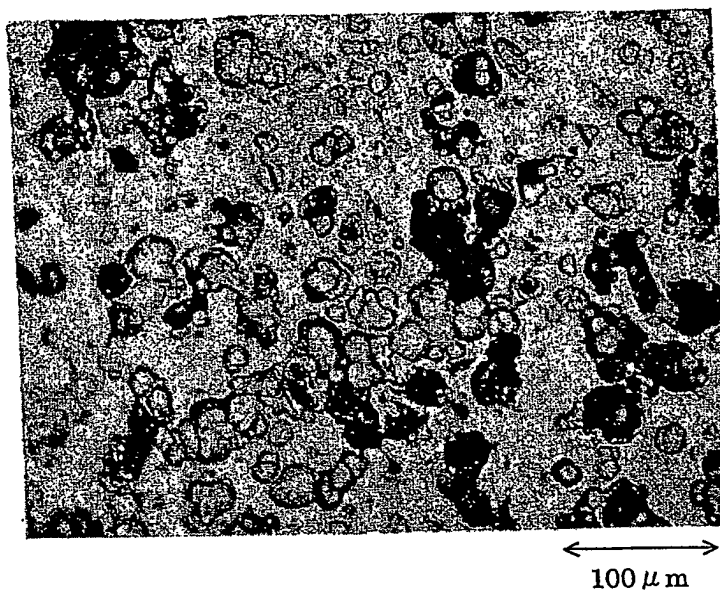
11. Coを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにFe, Ta, Bから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

12. Cuを主成分とする3元系以上の合金であり、さらにZr, Tiから選択した少なくとも1種以上の元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

13. ガスアトマイズ粉を焼結することによって製造することを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

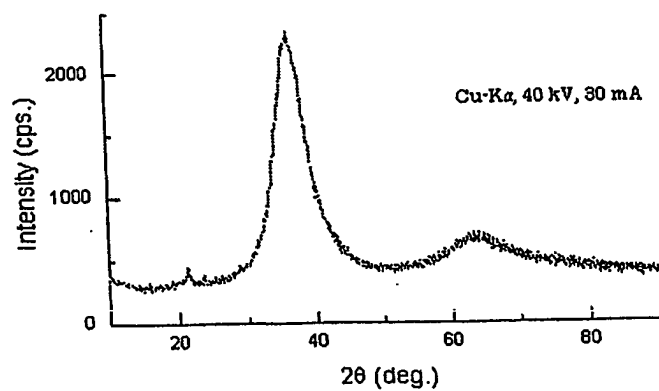
1 / 4

図 1



BEST AVAILABLE COPY

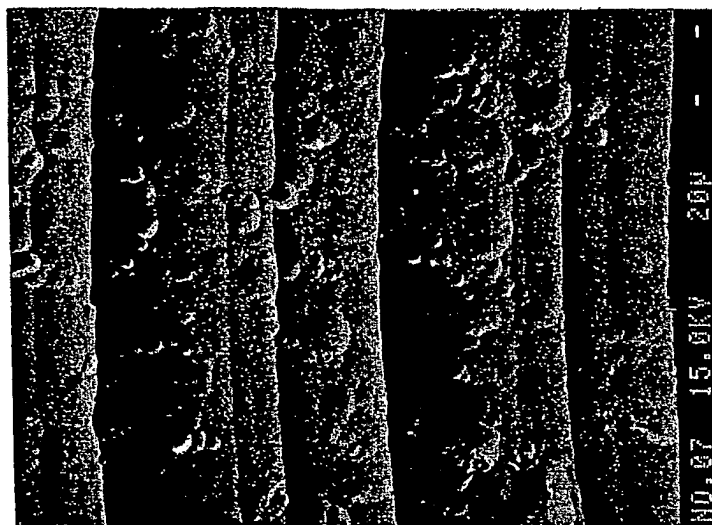
図 2





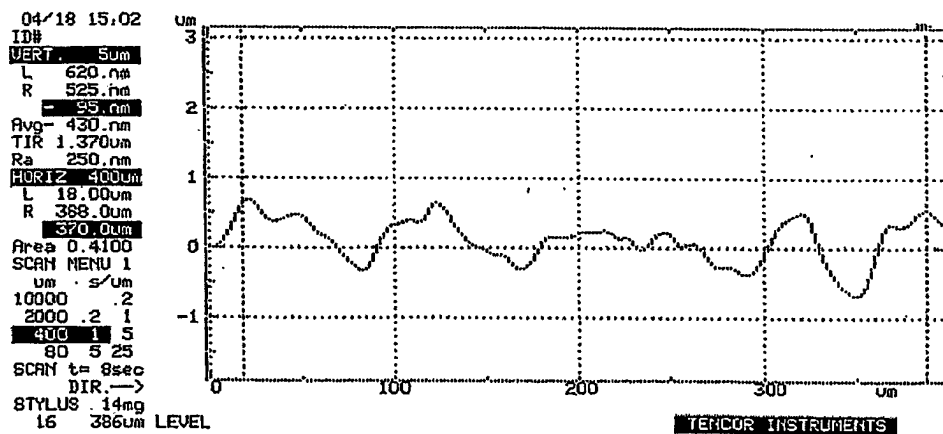
2 / 4

☒ 3



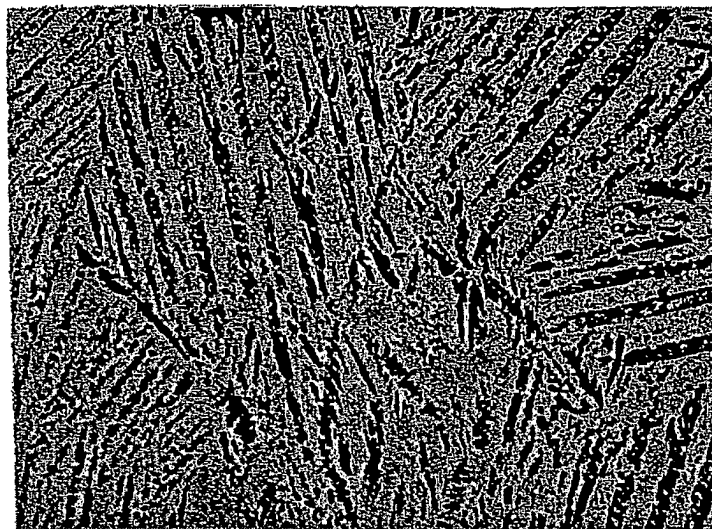
BEST AVAILABLE COPY

☒ 4



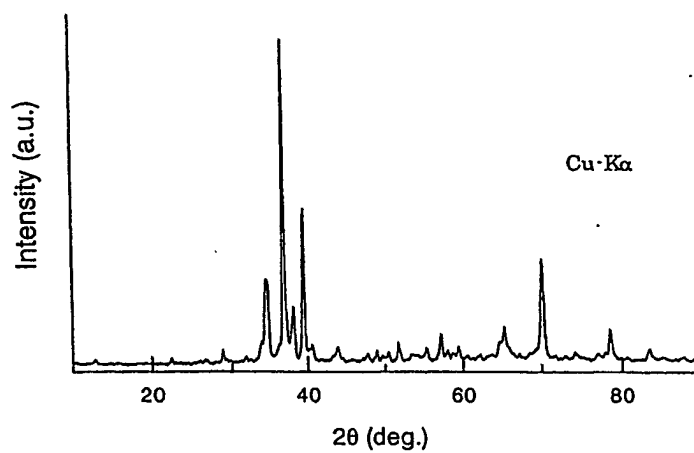
3 / 4

図 5



100  $\mu$ m

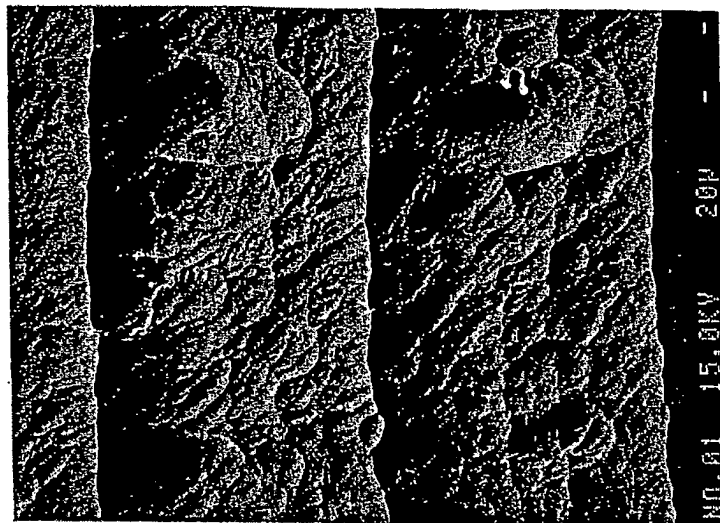
図 6



BEST AVAILABLE COPY

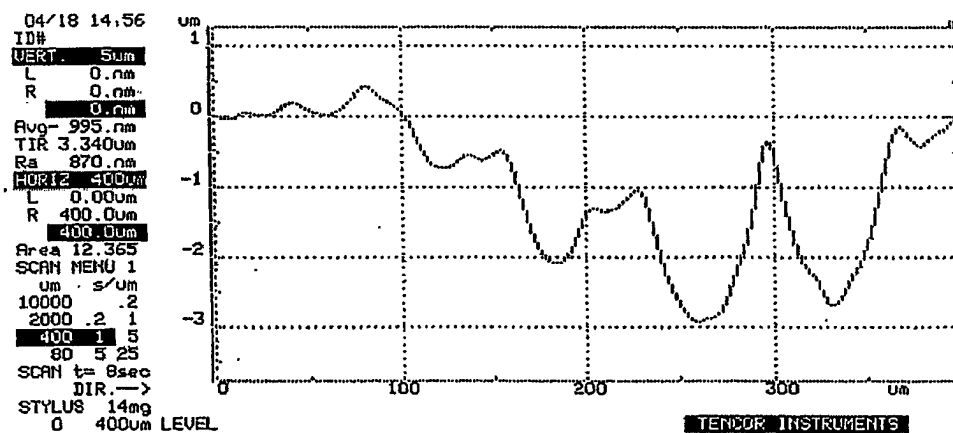
4 / 4

図 7



BEST AVAILABLE COPY

図 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010361

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22C16/00, 5/00, 9/00, 19/07, 45/02, 45/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22C16/00, 5/00, 9/00, 19/07, 45/02, 45/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-3222 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0007], [0008] (Family: none)	1-4 5-13
Y	JP 2000-144380 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims (Family: none)	5-7, 10, 13
Y	WO 2002/016663 A1 (Citizen Watch Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims & EP 1314794 A1 & US 2003/8168 A1	5, 6, 8, 9, 13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October, 2004 (19.10.04)

Date of mailing of the international search report

09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010361.

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-212716 A (Mitsubishi Materials Corp.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims (Family: none)	5, 6, 10, 13
Y	JP 5-17868 A (Tokin Corp.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims (Family: none)	5, 6, 10, 11, 13
Y	JP 2000-207725 A (Hitachi Metals, Ltd.), 28 July, 2000 (28.07.00), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	5, 6, 11, 13
Y	JP 2002-69550 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	5, 6, 12, 13
Y	JP 2002-363615 A (Sanyo Special Steel Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims (Family: none)	13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/34,  
C22C16/00, 5/00; 9/00, 19/07, 45/02, 45/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/34,  
C22C16/00, 5/00, 9/00, 19/07, 45/02, 45/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-3222 A(株式会社リコー)2003.01.08, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0008】(ファミリーなし)	1-4
Y		5-13
Y	JP 2000-144380 A(三井造船株式会社)2000.05.26, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	5-7, 10, 13
Y	WO 2002/016663 A1(シチズン時計株式会社)2002.02.28, 特許請求の範囲&EP 1314794 A1&US 2003/8168 A1	5, 6, 8, 9, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

4G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-212716 A(三菱マテリアル株式会社)2002.07.31, 特許 請求の範囲(ファミリーなし)	5, 6, 10, 13
Y	JP 5-17868 A(株式会社トーキン)1993.01.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5, 6, 10, 11, 13
Y	JP 2000-207725 A(日立金属株式会社)2000.07.28, 特許請求 の範囲, 【0012】(ファミリーなし)	5, 6, 11, 13
Y	JP 2002-69550 A(株式会社フルヤ金属)2002.03.08, 特許請求 の範囲, 【0021】(ファミリーなし)	5, 6, 12, 13
Y	JP 2002-363615 A(山陽特殊製鋼株式会社)2002.12.18, 特許 請求の範囲(ファミリーなし)	13